

【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコン単結晶製造用石英ガラスルツボであって、該ルツボが底部と側壁を含む壁を有し、その内部位にバリウム、アルミニウム、チタン、ストロンチウム及びそれらの混合物からなる群から選ばれた元素を含む結晶化剤が分布する内層が形成されていることを特徴とする石英ガラスルツボ。

【請求項2】ルツボ壁がバルク層と内層との間にさらに中間層を有することを特徴とする請求項1記載の石英ガラスルツボ。

【請求項3】バルク層の外部位にさらに外部層を有することを特徴とする請求項1又は2記載の石英ガラスルツボ。

【請求項4】内層に結晶化剤が50～200 ppmの範囲で分布することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1記載の石英ガラスルツボ。

【請求項5】結晶化剤が80～160 ppmの範囲で分布することを特徴とする請求項4記載の石英ガラスルツボ。

【請求項6】結晶化剤が100～120 ppmの範囲で分布することを特徴とする請求項5記載の石英ガラスルツボ。

【請求項7】外部層にバリウム、アルミニウム、チタン、ストロンチウム及びそれらの混合物からなる群から選ばれた元素を含む結晶化剤が分布することを特徴とする請求項3記載の石英ガラスルツボ。

【請求項8】結晶化剤が100～500 ppmの範囲で分布することを特徴とする請求項7記載の石英ガラスルツボ。

【請求項9】結晶化剤が120～500 ppmの範囲で分布することを特徴とする請求項8記載の石英ガラスルツボ。

【請求項10】結晶化剤がアルミニウム元素を含む剤であることを特徴とする請求項1又は7記載の石英ガラスルツボ。

【請求項11】内層の厚さが0.2～1.2 mmであることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1記載の石英ガラスルツボ。

【請求項12】内層が加熱時に結晶することを特徴とする請求項1記載の石英ガラスルツボ。

【請求項13】内層がシリコン装填物と接触する前の加熱時に結晶することを特徴とする請求項12記載の石英ガラスルツボ。

【請求項14】ルツボが底部と側壁を含む壁を有し、その内部位に結晶化剤が分布するガラス質の内層が形成され、加熱時においてもガラス質が保持されα-クリストバライトの形成が遅れることを特徴とする石英ガラスルツボ。

【請求項15】結晶化剤がアルミニウム又はチタンであることを特徴とする請求項14記載の石英ガラスルツボ。

ボ。

【請求項16】内層にチタンが50～130 ppmの範囲で分布することを特徴とする請求項15記載の石英ガラスルツボ。

【請求項17】内層にチタンが70～130 ppmの範囲で分布することを特徴とする請求項16記載の石英ガラスルツボ。

【請求項18】内層にアルミニウムが50～150 ppmの範囲で分布することを特徴とする請求項15記載の石英ガラスルツボ。

【請求項19】内層にアルミニウムが75～150 ppmの範囲で分布することを特徴とする請求項18記載の石英ガラスルツボ。

【請求項20】回転するルツボ型の内表面に、シリカ粉末を導入して底部、側壁を有し、かつ内部キャビティを画定するバルク粉末層を形成し、その内部キャビティ内に高温雰囲気を発生させ、次いで内部用粉末と結晶化剤とを前記高温雰囲気中に導入することを特徴とするシリコン単結晶製造用石英ガラスルツボの製造方法。

【請求項21】結晶化剤がバリウム、アルミニウム、チタン、ストロンチウム及びそれらの混合物からなる群から選ばれた元素を含むことを特徴とする請求項20記載のシリコン単結晶製造用石英ガラスルツボの製造方法。

【請求項22】結晶化剤が高温雰囲気中で酸化物、ナイトライド又はハロゲン化物に転化する化合物であることを特徴とする請求項21記載のシリコン単結晶製造用石英ガラスルツボの製造方法。

【請求項23】内部用粉末が天然又は合成石英であることを特徴とする請求項20記載のシリコン単結晶製造用石英ガラスルツボの製造方法。

【請求項24】内部用粉末が結晶化剤のドープした粉末であることを特徴とする請求項20記載のシリコン単結晶製造用石英ガラスルツボの製造方法。

【請求項25】純粋の内部用粉末とドープ内部用粉末とを同時に高温雰囲気中に導入することを特徴とする請求項20記載のシリコン単結晶製造用石英ガラスルツボの製造方法。

【請求項26】内部用粉末が結晶化剤で被覆した粉末であることを特徴とする請求項20記載のシリコン単結晶製造用石英ガラスルツボの製造方法。

【請求項27】内部用粉末が純粋の内部用粉末とドープ内部用粉末との混合物であることを特徴とする請求項20記載のシリコン単結晶製造用石英ガラスルツボの製造方法。

【請求項28】結晶化剤の導入が液状結晶化剤のスプレーであることを特徴とする請求項20記載のシリコン単結晶製造用石英ガラスルツボの製造方法。

【請求項29】回転するルツボ型の内表面に、シリカ粉末を導入し、底部、側壁を有し、かつ内部キャビティを画定するバルク粉末層を形成し、次いで形成した内部用

粉末層に結晶化剤を適用し、前記内部ルツボキャビティ内を高温雰囲気にし、分布する結晶化剤とともに内部用粉末層を溶融することを特徴とするシリコン単結晶製造用石英ガラスルツボの製造方法。

【発明の詳細な説明】

{0001}

【産業上の利用分野】本発明は、石英ガラスルツボ及びその製造方法の分野に関し、さらに詳しくは1層以上の壁層が結晶化剤でドープされた多層壁を有する石英ルツボ及びその製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】チョクラルスキ法(CZ法)は半導体工業で使用するシリコンウェーハを製造する単結晶シリコンインゴットの製造技術としてよく知られている。CZ法において、多結晶シリコンはサセプター内に収納されたルツボ内に装填され、溶融され、溶融シリコンからシリコン単結晶が引き上げられる。

〔0003〕近年、

ハ、例えば直径300mmのウェーハを求める傾向にある。この大口径のシリコンインゴットを成長させるには、CZ法の操業時間を、時には100時間以上に増加する必要がある。その上、結晶の引上げ速度を遅くし、CZの実行時間を延ばしシリコン結晶の構造欠陥の頻度を少なくする必要があるがそれにはルツボの有効寿命を改善するのがよい。

(0004)

【発明が解決しようとする課題】シリコンインゴットの製造の中には、CZ法中多層シリコン結晶を“引き上げる”方法もある。かかる使用においては、ルツボの側壁部は融液に、また融液レベルの低下による大気への暴露を交互に受け、さらに次のシリコン装填物の溶融による融液に曝されることになる。こうした使用法ではルツボ内表面は長期間強い応力を受けることから内表面の保全性がより重要となる。

10005

部はシリコン融液と反応する。ルツボの内表面は典型的に形態学的な変化を受け、CZ操業中に粗れが起こる。その上、CZ法の高熱でルツボの壁が軟らかくなり、ルツボの構造的変形も起こる。ルツボ内表面の粗れで引き上げられたインゴットには結晶欠陥が発生する。ルツボ内表面の大部分が粗れると、結晶構造は結晶一融液界面で崩壊しシリコン単結晶引上げを中止しなければならない。それ故、粗れはシリコンインゴットの製造においてルツボの連続使用を不適当なものにする。

1000

浅い層に起こる。通常のルツボの石英ガラスは結晶とともに体積が変化し、ガラス相と結晶相の界面に応力が発生する。この応力はルツボのガラス層の小規模の変形で開放されるが、内表面の滑らかさが悪化する。ルツボの失透は典型的にはルツボ最内部に発達する環状パターン

(ロゼット)として起こる。ロゼットはクリストパライトで囲まれていることが判明した。ロゼットの中心はクリストパライトで覆われないかまたは大変薄いクリストパライト層で覆われた粗い表面を有する。CZ法中、ロゼットはルツボ内表面に形成され、ロゼットの中心の表面は粗れる。ロゼットは成長し、融合し粗い領域が拡大する。

【0007】上記に加えて、ルツボの内層はCZ法中にシリコン融液に部分的に溶解する。シリコン及び酸素、これらは石英ルツボの生成分であるが、成長するシリコンインゴットにとって有害となることはない。しかしながら、内層の不純物がこの工程中シリコン融液に移行し、シリコン単結晶に混入することが起こる。ルツボ内表面の失透を制御する試みとして、例えば米国特許第5,976,247号に結晶促進剤を含む被膜の形成が開示されている。この例においては、失透促進溶液が市販のルツボの表面に適用される。600°C以上に加熱することで内表面はある程度結晶化すると言われている。しかしながら、この表面被覆技術には幾つかの欠点がある。すなわち、石英の結晶化のみが促進される。結晶化の防止、ルツボ内表面のガラスの保護が被覆ルツボでは得られない。被覆技術はまたルツボの結晶化の深さ及び速度を制御することができない。不注意な接触で結晶化促進用被膜が内表面から除去されることがあり特別の扱いが必要である。

(0008)

【課題を解決するための手段】本発明のルツボは、シリコン単結晶の製造に使用される。該ルツボはその壁の内部方向に形成した内層を有する。その内層にはバリウム、アルミニウム、チタン及びストロンチウムからなる群から選ばれた元素を含む結晶化剤が分布する。開示のルツボの内層は、加熱時に、ルツボ壁の滑らかな内表面を維持し、かつ壁の構造的剛性を強化するが、そのため3つの操作方法のいずれかの方法により結晶化が行われる。

【0009】本発明のルツボは一般的に回転するルツボ小型の内表面上にバルク粉末層を形成し、内部キャビティ内を高温雰囲気にしたのち、内部用粉末と結晶化剤を導入し、内部用粉末を溶融しドープ内層を形成して製造される。

[0010]

【発明の実施の形態】以下では本発明のルツボの構造、製造方法及び操作方法を詳細に記載するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0011】ドープ層を有するルツボの構造石英ガラスルツボ1の1態様を図1、2に示す。石英ガラスルツボ1は内部キャビティ12を画定する壁2を有する。壁2は側壁4と底部6とからなる。本態様の側壁部4は純粋な石英のバルク層14と、側壁4と底部6の内部構造として形成された内層16とからなる。バルク層14は実質

的に石英からなる透明なガラス層である。内層16は実質的に溶融ドープ石英ガラス層からなり厚さ0.2mm～1.2mmである。内層は好ましくは気泡がないのがよい。内層内に閉じ込められた気泡はその層が結晶化する時にパーティクルを発生する。このパーティクルはルツボが膨張するにしたがって内表面から分離又は離脱し内表面を侵食し、シリコン融液に溶け込む。これらのパーティクルはシリコンインゴットの単結晶構造の欠陥の原因となる。結晶化剤は内層16に分布するが、該結晶化剤はアルミニウム、バリウム、ストロンチウム、チタン及びそれらの混合物からなる群から選ばれる。結晶化剤は、元素(たとえばA1)、または酸化物、水酸化物、過酸化物、カーボネート、シリケート、オキサレート、ホルムート、アセテート、プロピオネート、サリシレート、ステアレート、ターレート、フタリ、塩素のような有機又は無機化合物など多様な化学的形態であってよい。結晶化剤を内層16に分布させることで内層16の結晶化は促進される。内層16に含有する結晶化剤は50～500ppm、好ましくは80～160ppm、さらに好ましくは100～120ppmである。約50ppm未満のドーピング水準で作成されたルツボは典型的なCZ法の期間中、内層16に望ましい部分的なシリカの結晶化を起こすことがない。反対に、内層16に約500ppmを超えるアルミニウムがドーピングされると、重要でない付加的利益のみが得られる。

【0012】他の態様において内層16は中間層18の上に形成される。後者は合成石英ガラス又は純粹の石英ガラスから作られる(図3)。本態様の側壁4はバルクガラスから作られる。図1、2の層14、中間層18及び内層16からなる。図1、2の態様に見るように、バルク層14は典型的には半透明の石英ガラスであり、内層16はドープされた石英ガラス層である。中間層18は天然又は合成の石英粉で作られたノンドープ石英ガラスがよいが、種々の材料を中間層18に取り込んでよく、またドープ層であってもよい。存在する結晶化剤は内層16で使用したものと同じでもまた異なってよい。

【0013】図4に示すつばの他の態様において、外層19がまた側壁部4の外側の外部位に形成される。部層19は厚さ約0.5～2.5mmで、アルミニウム、バリウム、ストロンチウム、チタン又はこれらの混合物がドープできる。同じようにこれらの試薬の混合物も効果的に使用できる。外部層内の結晶化剤の含有量は約50～500ppmである。

【0014】図4で表わされるルツボにおいて、側壁部4は典型的には約10.0mmの厚さを有し、バルク層14は6.5～9.4mm、内層16は0.2～1.2mm、そして外層19は残りの0.5～2.5mmからなる。底部6は図2～4の側壁部4と類似の構造に作成されるが、好ましくは外部層19なしで形成されるのがよい。底部6は典型的には約10.0mmの厚さを有

し、その約0.2～1.0mmが内層16からなる。本態様のルツボが内層16、中間層18、バルク層14、及び外層19を有するような構成となることは明らかである。

【0015】ドープ層を有するルツボの製造方法CZ工程中、失透に適したドープ内層を形成する方法をここに示す。図5、6に示した方法は図1、2に示した態様のルツボを作成するものである。溶融石英ガラスルツボの一般的な製造方法が米国特許第5,174,801(松村等)に教示されている。その方法では回転する型(図5)内に石英粉からなるルツボボディを作成し(図5)、その内部キャビティからルツボボディを少なくとも部分的に溶融するまで加熱し、ルツボの基体を作ること。

【0016】ルツボ基体の内部キャビティ内に高温雰囲気が形成され、内部用石英粉がこの高温雰囲気内に供給される(図6)。内部用石英粉は少なくとも部分的に溶融されルツボ基体の内壁面に堆積され、予め決めた厚さの透明な合成石英ガラス内層が形成される。

【0017】シリコン単結晶の形成の使用に適するルツボの製造方法としては結晶化剤がドープした内層16を有するルツボの形成がある。図1、2に示す態様のルツボを作成するため、最初にバルク石英粉30をバルク石英粉ホッパー22aから流量制御バルブ26a及び供給管24を介して回転する型20内に導入し、バルク石英粉末層36を形成する(図5)。バルク石英粉30は好ましくは純粹の水晶粉がよい。バルク石英粉ホッパーの攪拌羽根28aはホッパー22a内のバルク石英粉30を攪拌するために使用され、その流れを良くする。ヘラ32は型の内表面をならすように形どられ、導入されたバルク石英粉の整形に使用される。このようにしてバルク粉未層36は選択された厚さに形成される。本方法では形成したバルク粉未層36を溶融する(図6)。電源37及び電極38a、38bを含む電極アセンブリが型32の内部キャビティ内に部分的に配置される。電気アークを例えば250～350V、約1800Aの直流を供給して電極38a、38b間に発生させる。高温雰囲気42をバルク粉未層36の内側に作る。この高温雰囲気42内で型に形成したバルク粉未層36を溶融する。溶融は電極38a、38bに対し近い方から末端に進行する。この技術による石英粉未層に進行する溶融機構は当業者に知られたことであり、例えば内田等による米国特許第4,935,046号、第4,956,208号に開示されている。

【0018】形成されたバルク粉未層36の表面の溶融と同時に、内部用石英粉44を内部用石英粉ホッパー22bから供給管40を通じて高温雰囲気42中に流入される。内部用粉未流量制御バルブ26bは内部用石英粉末44の流速を制御するために使用される。ホッパー攪拌羽根28bは上述と同様に使用される。内部用石英粉

4.4としては汚染物質が洗浄除去され、結晶化剤がドープした天然石英粉のような本質的に純粹な石英粉からなるのがよい。また、結晶化剤をドープした合成石英粉も使用できる。

【0019】電極アークで作られた高温窒囲気42は非常に強いプラズマ界を作り、少なくとも部分的に内部用石英粉44を溶融する。少なくとも部分的に溶融した内部用石英粉44は外側に押し出され、形成したバルク粉末層36／溶融バルク層14の側壁及び底部に内層16を形成するように融着される。

【0020】図6において、バルク層は便宜のため6の数字で表わす。この段階では、勿論、層は未溶融のバルク粉末層36と溶融したバルク層との組合せとなっている。内部用石英粉44は高温雰囲気42に流入されるバルク層14上に溶着する間連続して内層16を形成する。このように形成した内層は本質的に透明で気泡がない。内層16の厚さは内部用石英粉の導入速度及び溶融時間によって制御される。

【0021】内層16と中間層18を有するルツボの製造方法を図5及び7、8に示す。バルク粉末層36の形成(図5)後、電極アセンブリーがルツボの内部キャビティ内に配置される。中間層用石英粉48が中間層粉末ホッパー22cから流量制御バルブ26cを通って供給される。ホッパーの搅拌羽根28cは搅拌羽根28a、28bと同じように使用される。中間層用石英粉48は高温雰囲気42内で少なくとも部分的に溶融され、形成されたバルク粉末層/溶融バルク層の上に融着して中間層18を形成する。中間層18の厚さは中間層用石英粉48の流量速度及び時間を規制することで制御できる。

【0023】結晶化剤ドープ内層が種々の透明白色層に形成される。例えば中間層18は純粹の石英層又はドープ層であつてよい。結晶化剤ドープ内層は合成石英粉又は純粹な石英粉(即ち純化した天然の水晶)で作られた透明層上に堆積して形成される。

【0024】同様な方法が外部層19を有するルツボの構造にも使用される(図4)。外部粉末層49が最初回転型内に形成される(図9)。外部粉末ホッパー22dは供給管24を介して型20の内部に通じている。ホッパー22dから型の内部に送る外部石英粉46の流量を規制のため供給管24にバルブ26dを使用する。外部粉末層49の厚さはヘラ47を使用することでコントロールできる。かくしてルツボの製造が進行する。外部層19はまだ結晶化剤がドープしてもよい。ドープ外部層19は容易に結晶化するように構成され、シリコン融液に影響することも、また汚染することなく高温でのルツボの寸法安定性を改善する。外部層19は約100~5

00 ppm、好ましくは120-500 ppmの結晶化剤がドープするのがよい。100 ppm未満のドープでは均一な結晶化がみられず、500 ppmを超える水準のドーピングでは本発明のルツボにさらなる利点が得られない。

【0025】アルミニウムは他の化合物よりコスト的に安く、かつ未溶融アルミニウムドープ外部石英粉の処理も環境的に簡便である。それ故、他のドーパント又は混合粉より純粋な石英粉とアルミニウムドープ石英粉46との混合物の使用が好ましい。前記アルミニウム化合物としては、硝酸アルミニウム($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)、水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)、塩化アルミニウム($AlCl_3$)、炭酸水素アルミニウム($Al(HCO_3)_3$)などが挙げられる。

【0026】結晶化剤導入法
本方法の態様においては、内部用石英粉44が結晶化剤でドープされる。前述のように、結晶化剤はアルミニウム、バリウム、ストロンチウム、チタン又はそれらの化合物を元素形態又は化合物として含有する。化合物形態の中で酸化物及びナイトライドの2つが好ましい。選択された最終の剤含有量が得られる限りドープ石英粉及び未ドープ石英粉の混合物も使用できる。合成石英粉が混合物の未ドープ石英粉として使用される場合には、結晶化剤の結晶化促進力が増する。合成石英で作られたガラスは天然石英ガラス（すなわち、溶融水晶ガラス）より軟らかい。合成石英ガラスの軟らかい基質は結晶化にもっとも都合が良い。アモルファス石英ガラスからクリストバライトのような結晶化石英ガラスに層変換するとき体積変化が起き剛性（すなわち、減少する構造抵抗）が増大する。その結果、合成石英粉が溶融内層16又は外部層19に取り込まれた時、低いドーピングレベルでも同じレベルの変形が得られる。

【0027】結晶化剤を含む石英ゾルを用意することで、均一にドープしたシリカゲルが得られる。このゲルはドープ粉末のもう1つの例である。ゲルは好ましく、熱で二酸化炭素に転化するためにか焼される。

は純粹な二酸化物に転化する。たゞ、この二酸化物は、
[0028] さらに、石英粉のドーピングのために、結晶化剤で石英粉を被覆する又は剤含有シリカゲルを形成して石英粉に担持させることもできる。被覆石英粉末は純粹の石英粉を有機材料、例えばアルコラートで被覆してもよい。他に選択できる導入法としては、結晶化剤を天然又は合成石英粉などの未ドープ石英粉と混合し、同時に導入する例もある。例えば、炭酸バリウム(BaCO₃)や硝酸アルミニムはホッパー22b中で内部用石英粉44に加えられる。混合羽根28で炭酸バリウムや硝酸アルミニムと内部用石英粉とを均一に混合する。内部用石英粉と炭酸バリウムや硝酸アルミニムの混合物は次いで前述のようにして高温雰囲気42中に導入される。

る。
〔0029〕内部用石英粉44の溶融中、結晶化剤は無

根粉末、例えば酸化物 (BaO)、(Al_2O_3)、水酸化物 ($Al(OH)_3$)、炭酸水素化物 ($Al(HCO_3)_2$)、複合酸化物 ($TiBaO_3$)、ナイトライド (BaN_2)、塩化物 ($BaCl_3$)、($AlCl_3$)、あるいは前記化合物の複数の混合物として高温雰囲気42中に供給される。ルツボ溶融の高温において前記化合物のいずれかに転化できる有機化合物も同様に使用できる。

【0030】本方法の他の態様において、結晶化剤を所定のホッパーから内部用石英粉44と同時に、高温雰囲気42中に別々に導入できる。内部粉末ホッパーと剤ホッパーから異なる内容物の流量を制御するバルブは前述のバルブと同様に両者が同時に流できるように開口される。

【0031】さらに、他の例において、結晶化剤は、例えば水酸化バリウム ($Ba(OH)_2$) 又は塩化バリウム ($BaCl_2$)などの液状物でもよい。液状溶液は高温雰囲気42中に内部用石英粉44を導入する前又は同時に内部用石英粉44中に導入される。

【0032】液状溶液は高温雰囲気中に内部用石英粉44を導入すると同時に直接導入できる。例えば高温雰囲気42に隣接する流量管40の端末近くに配置したインジケーターから導入できる。液状溶液は選択された溶媒がインゴットの潜在的汚染源とならない限り水溶液でも有機溶液でもよい。液状溶液中の結晶化剤はまた溶融前に形成した粉末層に供給できる。結晶化剤の有機化合物、有機溶液または水溶液は形成した粉末層49にスプレーできる。この剤の適用利点は層の特定の領域に結晶化剤を配置できることである。例えば、結晶化剤を側壁部4又は底部6の内側のみに、側壁4又は底部6の全内面(側及び底)に、または予期したメルトライン以下の側壁4の内側(メルトラインは溶融シリコンがメルトダウン後ルツボ内部壁と接触するラインである)に適用できる。

【0033】結晶化剤は内部用石英粉と同時ではあるが、別々に導入する上記方法において、中間層用石英粉48はまた内部用石英粉44としても使用できる。例えば中間層用石英粉48は前述のように中間層18を形成するため高温雰囲気42中に導入される。中間層粉末ホッパーの流れを止めて、中間層用石英粉48とバリウム化合物やアルミニウム化合物を同時に高温雰囲気42中に導入することで内層16が形成できる。

【0034】同様な態様において、純粋な内部用石英粉44が最初に述べたように導入され、次いで炭酸バリウムや硝酸アルミニウムが導入中の内部用石英粉44と同時に流入され、炭酸バリウムや硝酸アルミニウムの層16が形成される。炭酸バリウムや硝酸アルミニウムの流量速度は内表面からバルク層14まで炭酸バリウムや硝酸アルミニウムの量に勾配ができようになることがわかる。かかる態様のルツボはバルク層14、中間層18及び内層16を有するルツボと同等となる。そして、内

層16はバルク層の近くでは剤の含有量が低く、ルツボの内部キャビティ12の近くの領域では高くなる勾配で炭酸バリウムや硝酸アルミニウムを含有できる。

【0035】ドープ層を有するルツボの操作法

内層16で使用するドープ元素の選択は所望する操作法により決まる。それぞれの結晶化剤は特有の結晶化促進力を有し、剤のドープレベルに応じて、内層16中の石英結晶化速度及び程度が制御できる。操作法についての説明及びそのための各種剤の使用法はCZ法で使用するルツボの内表面にみられるロゼット現象を調査することから始まる。シリコンインゴットの形成にルツボを使用する場合、融液と接触する内層の表面を第一に平滑にしておくことが望ましい。それ故、以下の説明においては、ルツボの“内層”と“内表面”は本操作上、内層でもっとも重要な部分であることに注意されるべきである。

【0036】もっと詳しくは、ロゼット現象は図10～14に示す先行技術のルツボの内表面に観察される。図10はシリコン融液と接触し、内表面に多数のロゼットが形成したルツボの内表面50を示す。ロゼットは一般的にリング52を有し、リング及びリングの内の領域はクリストバライト56である。

【0037】CZ法中、ロゼットはその面積を増し、図11に見るように内層表面50に広がりその割合を増加する。ロゼットが増加するに従って粗い表面集合組織54が中央に現れる。ロゼットの境界内の粗い表面集合組織54がルツボの内表面に広がる。図12は従来のCZ法による典型的なルツボの内表面を示す。ロゼットは融合し、粗い表面集合組織54を増大する。前述したように粗れた内表面は成長するシリコンインゴットの結晶構造に強い影響を与える。

【0038】先行技術のロゼットの拡大する上面図及び断面図を図13、14に示す。ロゼットの中心はクリストバライト(結晶質シリカ)56で囲まれた粗い表面集合組織54を有し、内表面50からルツボ壁に広がっているように見える。クリストバライトリング52は茶色の物質で飾られ、通常は使用ルツボの内表面の茶色リングとして観察される。先行技術のロゼットの中には小さな滑らかな表面境界55が粗い領域54とリング52の内エッジとの間に存在するものもある。

【0039】ロゼットと附随して起こる表面の粗さに関し、本発明は、以下で完全法、コロナ法及び平滑法という3つの結晶化法による操作に適したルツボ内層を提供するため、以下に述べるそれぞれの要素の組合せを採用する。これらのいずれの方法においても、ルツボは拡張CZ法での使用に適し、内表面は粗れもまた重大な融解もない。

【0040】“完全”法：この方法ではルツボの内表面が加熱されシリコン融液と接触する前にルツボの内表面が結晶化する。この方法では、ロゼットの発生が抑えら

れ、ロゼットがCZ工程中又は後で観察されることが多い。それ故、完全法のルツボの内表面は加熱後シリコンがメルトダウンする前にヨークリストパライトで覆われる。その結果、ロゼットはシリコン融液と結晶化シリカとの反応によって形成されることがない。内表面を粗くするロゼットの形成がないためルツボ内表面は平滑のままである。

【0041】“コロナ”法：ルツボ内表面を平滑に保持する第2の方法はロゼットの拡張を抑えることである（図15、16）。ロゼットのリング52はクリストバライトであり、内層16の石英ガラス中の結晶質シリカ56を成長させる核生成サイトとして作用する。しかししながら、ロゼットの中心域とリング52の周りのコロナとの間には相転移が拡大する速さに差がある。クリストバライトコロナ又は暈はクリストバライトリング52の成長より早く成長し、リング52が結晶質シリカ56で囲まれることになる。リング52が結晶質シリカ56で拘束されることでロゼットの成長速度が少なくとも50%減少する。この結晶化速度の不均衡さを活かして、リングをコロナ状結晶層“コロナ”で囲み、リングの成長を止める。その結果、石英ガラスからヨークリストバライトへの内層16の相転移はゆっくり進み（すなわち、完全法のように急速な結晶化が起こらない）、最初のガラスの大部分が長期間保持できる。

【0042】“コロナ”ルツボは、大きな滑らかな表面とゆっくり成長する滑らかなクリストバライト表面56の結びつきで通常のルツボより長い間に渡ってガラス質の内層が維持でき、先行技術のように急速に劣化することがない。

〔0043〕“平滑”法：ルツボの有用性を維持する第3の方法は粗い表面集合組織感54の発生を防ぐことである。先行技術のルツボ（図10との比較）の壁に形成されるロゼットと同様に“平滑”法のルツボ（図17）の内表面上にもロゼットが形成される。“平滑”法のルツボのロゼットは先行技術のルツボの内表面50におけると同様に成長し、融合し続ける（図18、19）。それにも拘わらず、内層16中の石英ガラスの結晶化は“完全”法や、“コロナ”法のルツボのいずれよりもゆっくりと進行する。内層16が急速な相転移をしないことから、ガラス質石英層は従来の好ましくない失透（すなわち粗さと潜在的劣化）をすることがない。“平滑”法のルツボ内表面60は平滑な表面集合組織62のままである。図20、21は“平滑”法のルツボの内表面上に成長するロゼットの平面図及び拡大断面図である。ロゼットはロゼットの外界面のリング52からなり、その中にクリストバライト56がみられる。クリストバライト56は内層16にも伸びている。先行技術のルツボ内表面50（図13、14）と対象に、“平滑”法のルツボはリング52及びロゼット内も平滑な表面を保持する。“平滑”法のルツボ表面が合体したリングに覆われても

つまりは機械のルツボと比較しても阻止できる。

【2.2.4.1】操作法の選択と制御

【0044】操作法の選択
本発明は上記3つの方法の中から所望の方法を選択する。ルツボは結晶化剤自体やそのレベル、剤の高温雰囲気中への導入法、ルツボの溶融後の取扱の様子をも含めた多数の因子に基づいて上記3つの操作法の1つで操作され構築される。

〔0045〕結晶化剤とクリストバライト形成の制御

クリストバライトの成長速度を最初の手段として上記方法の選択がなされる。結晶化は“完全”で最も速く、次いで“コロナ”法、最後が“平滑”法である。石英ガラスの結晶化促進の強さのおいては、周期律表の2Aのグループの元素が最強で、続いて3Bのグループの元素、A4のグループの元素である。しかしながら、同じドーピングレベルでの前記結晶化剤の強さは、最強がストロンチウム(3Bグループ)で、次いでバリウム(2Aグループ)、アルミニウム(3Bグループ)、チタン4Aグループとなる。これら元素の2つ以上の混合物又は多層ルツボのコンビネーションも使用される。アルカリ元素(すなわち、Li、Na、Kなどの1Aグループ)は使用できるが、拡散し易くドープ層内に限定されないので好ましくない。平滑法においては、結晶化剤はチタンやアルミニウムがよい。内層に分布するチタンは50~130 ppmの範囲、好ましくは70~130 ppmの範囲がよい。また、アルミニウムは50~150 ppmの範囲、好ましくは75~150 ppmの範囲がよい。石英の結晶化はまた結晶化剤のレベルに影響される。一般的に、より高いドーピングレベルではクリストバライトの成長速度が速くなる。例としてアルミニウムを使用すると、クリストバライトの形成は25 ppmドープした層より250 ppmドープした層において遅く進行する。クリストバライトの成長速度はより薄い層を用いることで増大する。0.2 mmの厚さの内層16を形成したルツボは1.2 mmの厚さの層を有するルツボより相転移が早く行なわれる。速いクリストバライトの成長は一般的に不均一ドーピングによる。特に結晶質の石英粉(石英)よりむしろ合成石英粉(アモロファス)を含む混合物を使用する不均一ドーピングにおいて顕著である。

て頭者である。
【0046】上述のように、上記因子は“完全”法、“コロナ”法又は“平滑”法のいずれかの方法によるルツボの製造において制限される。簡単のため、次の例では内層16の例を示すが外部層19についても同じ原理が応用できる。

(0047)

【実施例】実施例1：“完全”法のルツボ
“完全”法で操作する模範的なルツボにおいて、比較的強い結晶化剤又は比較的高いドーピングレベルを使用する。例えば、天然内部用石英粉4.4をバリウムでドープし、約70 ppmの結晶化剤レベルの内層1.6を形成す

るよう導入した。逆に、バリウムドープ天然内部用石英粉と純粹の合成石英粉を混合し、約20 ppmのバリウムが分布する内層を形成した。“完全”法のルツボの内層16は典型的な厚さ0.2~1.2 mmを有する。内層16の正確な厚さは石英粉、特定の結晶化剤及びその導入法との関連で決めねばならない。“完全”法のルツボにおいて結晶化剤をドープする代わりに被覆した内部用石英粉44を溶融して製造することができる。被覆部用石英粉44を使用することで、内層16内には結晶化剤が不均質に分布する。同じように、内部用石英粉44と結晶化剤とを実質的に同時に流したところ、溶融層16中には結晶化剤が不均質に分布した。

【0048】実施例2：“コロナ”法のルツボ

“コロナ”法で操作する模範的なルツボは、ドーピングレベルを穏やかにするため低いレベルで中位の結晶化促進力を有する結晶化剤を内層に含有させる。例えば、アルミニウムがドープした天然石英粉44で内層16を形成する。好ましい内層16内のアルミニウムの含有量は50~150 ppmである。ドープ層の厚さは約0.2~1.2 mmである。この方法において全内層に急速な結晶化力を与えないようにするため、バリウムやストロンチウムのような強い結晶化促進力を有する剤を使用するのは好ましくない。同じように、内層用石英粉44として天然石英粉が合成石英粉より優れて好ましい。しかしながら、合成石英粉をドープ内層用粉44（又はドープ合成石英粉の使用）に加えることはより弱い結晶化剤の使用が可能となる。

【0049】同じように、ドープ石英粉は結晶化促進剤が内層16の中に均一に分布するので、被覆石英粉又は内層16に結晶化剤が均配をもって分布する場合にもよい。

【0050】実施例3：“平滑”法のルツボ：

この方法で操作したルツボは側壁4及び底部6の内側の石英ガラスの結晶化がゆっくり進み滑らかな表面が残る。“平滑”法のルツボの内層16は、結晶化促進力を中庸とする弱い結晶化剤を用いるのがよい。結晶化剤としては、例えばチタンは溶融天然内部用石英粉で得たドープ層内に100 ppm分布するのがよい。選択された特定の結晶化剤および合成内部用石英粉44の使用により、有効に操作できる薄い内層が形成できる。ルツボの

設計は予定するCZ法の条件、特にプロセスの加熱計画と合わせるべきである。

【0051】実施例4：アルミニウムドープルツボ
本発明のルツボ4つA、B、C及びDと同じ大きさに製造した。ルツボPが先行技術により製造された。各ルツボの大きさは22インチである。ルツボAの内層16がアルミニウムをドープした内部用石英粉との混合物で作成された。105 ppmのレベルにドープした内部用石英粉と天然のアルミニウム含有量が約8 ppmの純粹な内部用石英粉を混合した。混合した内部用石英粉44は54:46の割合の混合であり、60 ppmの平均アルミニウムを含有した。

【0052】ルツボBは同じようにドープした内層16を有するように作成された。このルツボの内層16を作成するのに使用した混合物は105 ppmのアルミニウムドープ内部用石英粉と純粹な合成石英粉からなり、後者のアルミニウム含有量は0.5 ppm以下である。ドープした及び純粹な内部用石英粉は1:2の割合で混合された。その結果、この混合物の平均アルミニウム含有量は35 ppmとなった。

【0053】ルツボCのアルミニウムをドープした内層16はアルミニウム被覆の粗い天然石英粉を用いて製造した。この内部用粉末の平均アルミニウム含有量は85 ppmで、粉末の42%が200 μmより大きいサイズであった。

【0054】上記完全法、コロナ法、平滑法を採用しアルミニウムをドープした内層16を有するルツボA~Cを作成した。3つのルツボを取り出し最終工程にする前に5分間型内で冷却した。

【0055】先行技術のルツボPは直径22インチである。製造方法ではアルミニウムドープ内部用石英粉の代わりに純粹な天然石英粉を使用した。この天然石英粉は概ね8 ppmのアルミニウムを含有する。

【0056】ルツボA~Pのルツボを用いて120時間のCZ法に使用した。すなわち、シリコン基板の溶融後の選択した温度に120時間使用した。これらの結果を表1に示す。

【0057】
【表1】

ル番号	方法	初期内表面集合組織	120時間CZ法後の内部集合組織	ロゼットの形成
A	コロナ法	平滑なガラス	平滑	少し
B	平滑法	平滑なガラス	平滑	合体
C	コロナ法	平滑なガラス	平滑	少し
D	完全法	平滑なクリストバライト	平滑	なし
P	従来法	平滑なガラス	粗らい	合体

【0058】ロゼット52がルツボAの内表面50及び内層16にみられた。これらのロゼットはルツボAの内表面を覆う程高い割合でなかった。それ故、この例のルツボではシリカ結晶の広がりを阻止することで内表面の平滑さが保持されている。

【0059】ルツボA及びCの内表面50にみれるロゼットはロゼットリングの側面及び中間の両方(図20、21)がクリストバライトで囲まれていた。ロゼット内の内表面50は平滑さが維持されていた。

【0060】ルツボBを120時間のCZ法に同様に使用した。ロゼットが内層16に形成され、内表面50の大部分を覆うように広がり、融合していた。最初の表面がほとんど残っていないにもかかわらず、ロゼット中の内表面は平滑な面を有していた。CZ法中、引き上げられたシリコン結晶インゴットはこの態様の内層16中に形成したロゼットやその広がりで害されることがなかつた。

【0061】Dのルツボは本発明の完全法で作成した。ルツボDは1400~1600°Cで1分間保持されその後上述と同様にして冷却、すなわち約5分間の冷却がなされた以外、ルツボCと同様にして作成した。

【0062】ルツボDを120時間のCZ法に適用したのち内層16を調べた。内表面50は結晶質シリカから本質的になり、ロゼットパターンが明確にみられなかつた。

【0063】先行技術のルツボPを同じく120時間のCZ法で使用された。しかしながら、約80時間で初期のシリコンインゴットには結晶構造を破壊する粉末境界の欠陥が起こった。この欠陥でCZ法を強制的に取り止めた、意図した用途に合するシリコン結晶ができなかつた。

【0064】ルツボPの内表面を調べたところ、ほとんど全体がロゼットで覆われ、最初のガラス質の表面が残っていないことがわかった。ロゼットリング中表面は粗い集合組織でシリコン結晶干渉(interference)の原因となっていた。

【0065】上述の方法は、失透促進剤でルツボ内表面を被覆するよりルツボ内層内に結晶化剤を分布するもので、ドーピング層は通常の被覆法に比べて幾つかの長所

を有する。

【0066】本発明では内層16又は外部層19の結晶化剤レベルを詳細に制御できる。前述の態様において、内部用石英粉44はその導入、溶融前にバリウム又はアルミニウムでドープされる。ドープ粉末に含まれる結晶化剤の量は前以てなされた分析で正確に決定される。内層16内の結晶化剤の含有量は例えばドープ石英粉と純粹の石英粉をホッパー内で混合して正確に制御する。

【0067】内層16の厚さはまた内部石英粉の導入速度及び時間を変えることで操作できる。製造時の結晶化促進剤の損失、例えば昇華による損失はない。実質的に導入された剤全てが内層16内に固定される。その上、3次元層のドーピングでも先行技術と比較して結晶化剤をより少なくできる。高温雰囲気やルツボの内表面域に導入された結晶化剤の量は計算できる。本発明の方法により構築したルツボは先行技術の表面被覆ルツボで使用された“失透促進剤”的約10分の1で効果的な操作ができることがデータ的に判明している。

【0068】結晶化剤が石英ガラス内に分布し溶融されるため、ルツボはまた寸法的に安定し、クリーニングやエッティングなど通常の純粹の石英ルツボと同様に扱うことができる。追加的な製造法やルツボの特定の取扱いが必要がない。例えば、通常のルツボの外側に残る未溶融粉末はサンドブラスト法できれいに除去でき、水で洗浄される。ルツボを特定の大きさにカットしたのち、希硫酸でエッティング、純水で洗浄してきれいにされる。ルツボは次いでクリーンエア浴中で乾燥され、包装され、出荷のために箱に入れられる。

【0069】本発明の方法で構築されたルツボは内層16又は外部層19から結晶化剤が移動することがなく扱いやすい。

【0070】当業者であればこの文献の記載で本発明を実施できるでしょう。本発明を理解するために多くの説明がなされた。他の例として、よく知られた特徴は本発明を必要に曖昧にしないため詳細な記述をしなかつた。

【0071】発明が好ましい形態で開示されているとともに、特定の態様が開示され、説明されており、限定的な意味で解すべきでない。本当に、発明が多くの方法で

修正できることが、現在の記述で当業者に自明である。本発明者は、発明の主題が色々の要素、特徴、機能及び／又は性質の全ての結合及び副結合を含むものと考える。

【0072】

【発明の効果】本発明のルツボは、内層、バルク層を有し、その内層に結晶化剤が分布し、結晶化し、内層がシリコン融液と接触してもルツボ内表面の平滑さが維持でり、また結晶化によりルツボの寸法安定性が高くなり長く、また結晶化によりルツボの寸法安定性が高くなり長く、また結晶化によりルツボの寸法安定性が高くなり長く、時間のシリコン単結晶の引上げができる。該ルツボは、従来公知の製造方法を用いて結晶化剤をドープした内層をバルク層の内表面に形成する方法ことで製造でき、工業的価値が高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の石英ガラスルツボの断面図である。
【図2】図1の石英ガラスルツボの壁部の拡大部分断面図である。

【図3】本発明の石英ガラスルツボの最初の態様の壁部の拡大部分断面図である。

【図4】本発明の石英ガラスルツボの第二の態様の壁部の拡大部分断面図である。

【図5】本発明による石英ガラスルツボの製造方法の説明図である。

【図6】本発明による石英ガラスルツボの製造方法の説明図である。

【図7】本発明による石英ガラスルツボの製造方法の説明図である。

【図8】本発明による石英ガラスルツボの製造方法の説明図である。

【図9】本発明による石英ガラスルツボの製造方法の説明図である。

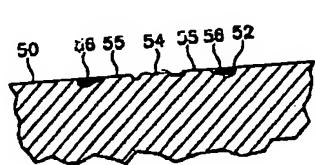
【図10】CZ法中に起こるロゼットの発生を示す従来の石英ガラスルツボの内表面の部分平面図である。

【図11】CZ法中に起こるロゼットの発生を示す従来の石英ガラスルツボの内表面の部分平面図である。

【図12】CZ法中に起こるロゼットの発生を示す従来の石英ガラスルツボの内表面の部分平面図である。

【図13】図10で示した従来のルツボ壁の拡大部分上面及び断面図である。

【図14】



【図14】図10で示した従来のルツボ壁の拡大部分上面及び断面図である。

【図15】本発明のコロナ法による石英ガラスルツボの内表面の拡大部分上面及び断面図である。

【図16】本発明のコロナ法による石英ガラスルツボの内表面の拡大部分上面及び断面図である。

【図17】本発明の平滑法による石英ガラスルツボの内表面の拡大部分上面及び断面図である。

【図18】本発明の平滑法による石英ガラスルツボの内表面の拡大部分上面及び断面図である。

【図19】本発明の平滑法による石英ガラスルツボの内表面の拡大部分上面及び断面図である。

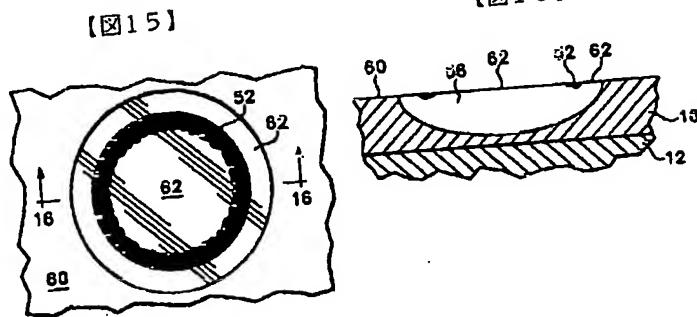
【図20】図17に示す拡大部分上面及び断面図で、ロゼットの発生を説明する図である。

【図21】図17に示す拡大部分上面及び断面図で、ロゼットの発生を説明する図である。

【符号の説明】

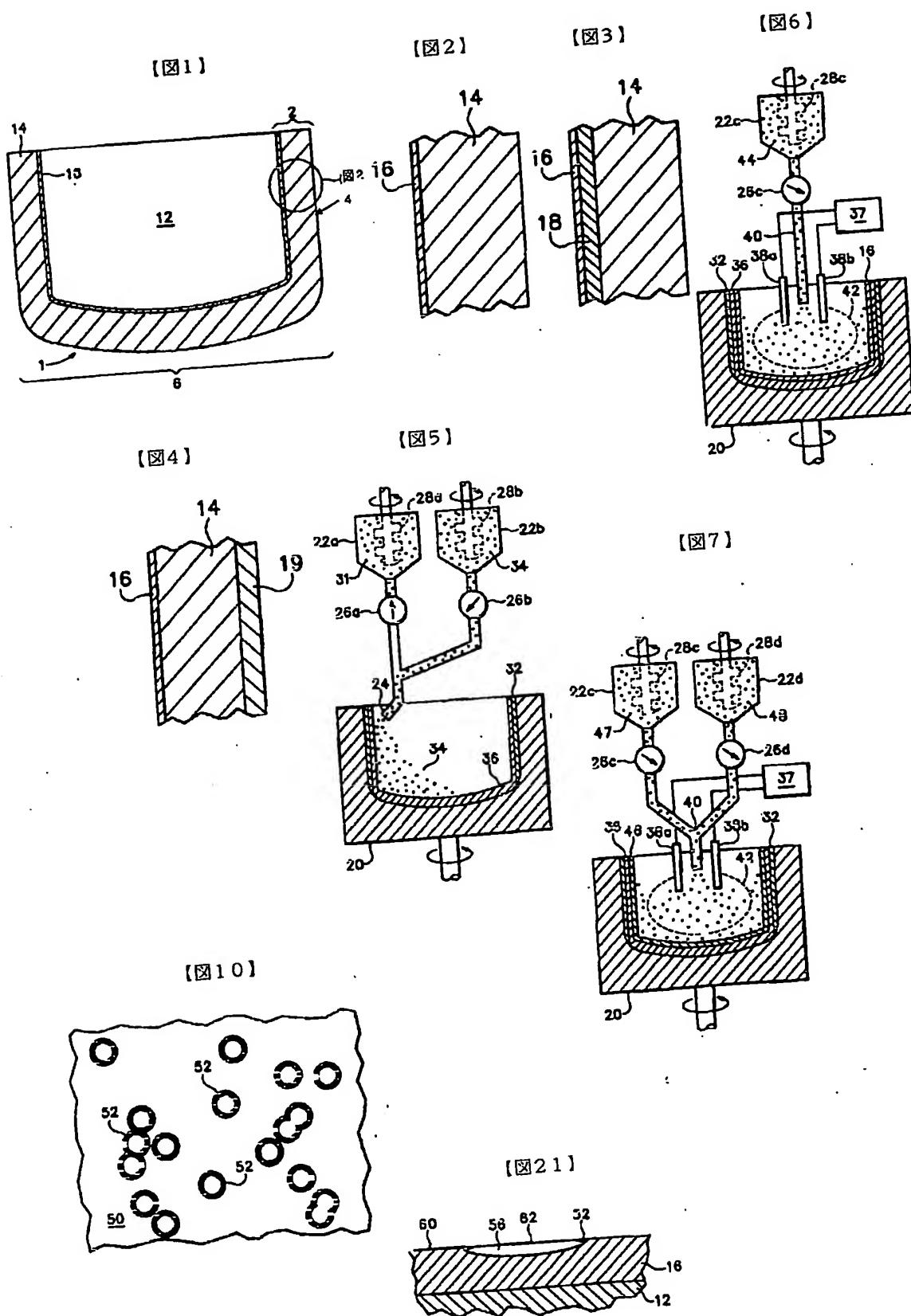
1	石英ガラスルツボ
2	ルツボ壁
4	側壁
6	底部
14	バルク層
16	内層
18	遷移層
19	外部層
20	ルツボ型
22a~d	ホッパー
26a~d	制御バルブ
28a~d	攪拌機
32, 47	へら
37	電極アセンブリ
42	高温雰囲気
50	ルツボ内表面
52	ロゼットリング
54	表面集合組織
56	クリストバライト
62	平滑な表面集合組織

【図15】



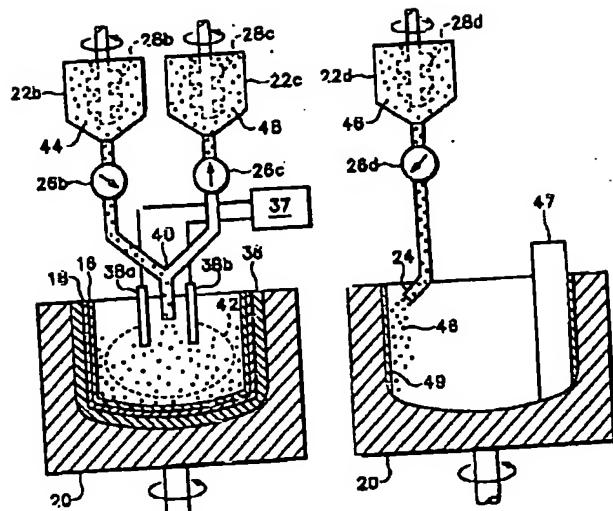
【図16】

(11) 2003-95678 (P2003-95678A)

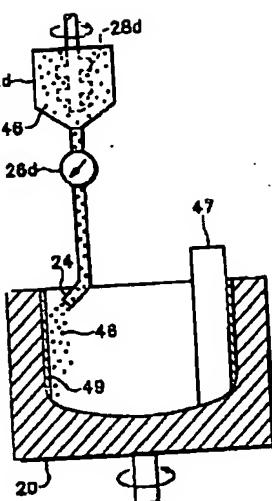


(12) 2003-95678 (P2003-95678A)

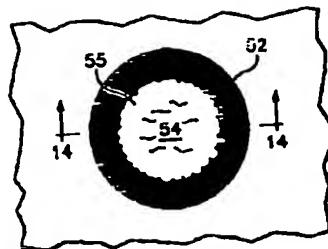
(四八)



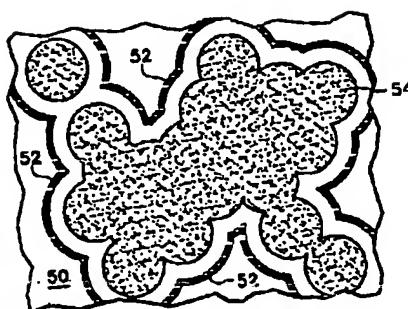
〔四九〕



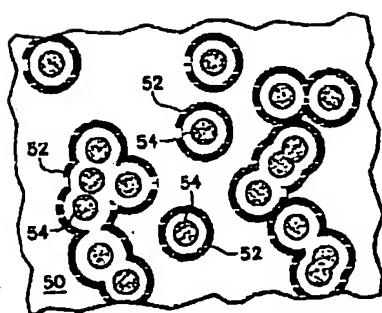
〔图13〕



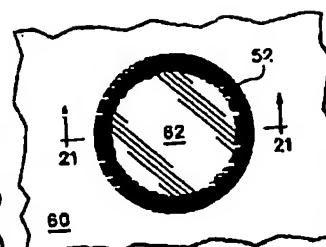
〔图12〕



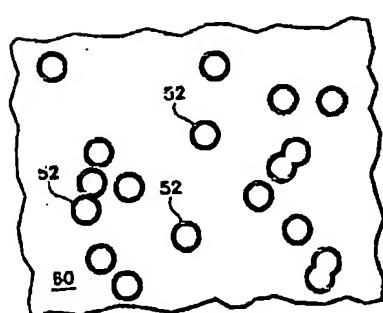
〔图11〕



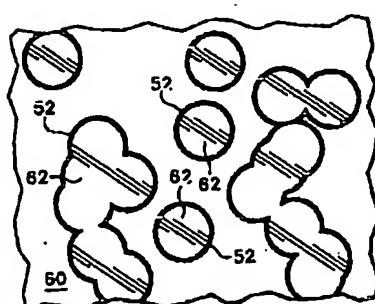
〔图20〕



[図17]

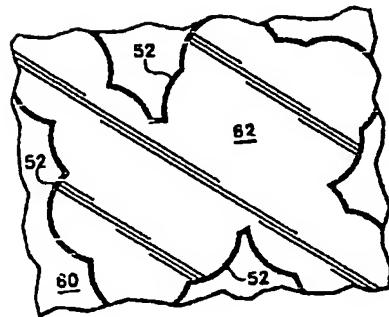


[図18]



(13) 2003-95678 (P2003-95678A)

〔図19〕



フロントページの続き

(72)発明者 ロバート モーシエ
アメリカ合衆国 ワシントン州 98684
バンクーバー ナインス サークル

15903 エヌイー

(72)発明者 ポール スペンサー
アメリカ合衆国 ワシントン州 98684
スチーブンソン ビスタ ドライブ 250
エヌイー

Fターム(参考) 4G014 AH02 AH08
4G062 AA01 AA15 BB02 CC01 DA08
DB02 DC01 DD01 DE01 DF01
EA01 EA10 EB01 EC01 ED01
EE01 EF01 EG01 FA01 FB02
FC01 FD01 FE01 FF01 FG01
FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01
GA10 GB01 GC01 GD01 GE01
HH01 HH03 HH05 HH07 HH09
HH11 HH13 HH15 HH17 HH20
JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10
MM01 NN40 PP01 PP03 PP04
PP11
4G077 AA02 BA04 CF10 EG02 PD01
PD05

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the
original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox